DIE NATURWISSENSCHAFTEN

17. Jahrgang | 8. Februar 1929 | Heft 6

Die Sauerstoffverbindungen des Rheniums.

Von I. und W. Noddack, Berlin.

Das Rhenium besitzt entsprechend seiner Stellung im periodischen System 7 Wertigkeitsstufen. Diese Mannigfaltigkeit läßt ein recht kompliziertes Verhalten des Rheniums gegenüber dem Sauerstoff erwarten. Ähnliche Verhältnisse sind bei den Sauerstoffverbindungen des Mangans bekannt. Das Rhenium hat in dieser Hinsicht vor dem Mangan den Vorzug, daß man von ihm die besonders interessanten höheren Oxyde, die beim Mangan geringe Stabilität besitzen, rein darstellen und gut studieren kann. Zum Studium dieser Oxyde haben wir 1,2 g Rhenium aus Mineralien hergestellt und mit dieser Menge unsere früheren Untersuchungen über die Rheniumoxyde wiederholt und erweitert. Im folgenden soll eine kurze Zusammenfassung[1] der bisher erhaltenen Resultate gegeben werden.

Man kann die Entstehung mehrerer Rheniumoxyde besonders gut bei der Verbrennung von metallischem Rhenium in Sauerstoff beobachten. Erhitzt man Rheniumpulver im Sauerstoffstrom, so entzündet es sich; es bildet sich ein weißer Nebel, der mit dem Gasstrom wandert. Gleichzeitig entstehen an den Wandungen des Verbrennungsrohres gelbe Tropfen, die in der Kälte krystallinisch gelb erstarren und bei gelinder Rotglut verdampfen. Häufig beobachtet man auch violette, blaue und schwarze Anflüge an der Rohrwand, besonders dann, wenn das benutzte Rhenium noch Schwefel oder Kohle enthält. Es entsteht also beim Erhitzen von Rhenium im Sauerstoffstrom eine ganze Reihe von Oxyden, von denen mindestens zwei, das weiße und das gelbe, flüchtig sind.

Fängt man das weiße Oxyd in einer verschließbaren, gekühlten Vorlage auf, evakuiert die Vorlage und erwärmt sie dann auf 150°, so wandelt sich das weiße Oxyd in das gelbe um, und es wird Sauerstoff frei. Das weiße Oxyd enthält also mehr Sauerstoff als das gelbe. Andererseits zeigt das gelbe Oxyd beim Erhitzen im Vakuum keine Bildung von weißem Nebel, sondern nur eine geringe Blaufärbung. Läßt man auf das gelbe Oxyd Reduktionsmittel, z. B. Schwefeldioxydgas, einwirken, so färbt es sich violett und blau. Aus diesen violetten und blauen Oxyden kann man durch Erwärmen im Wasserstoffstrom auf 300—400° ein schwarzes Oxyd gewinnen. Das schwarze Oxyd verliert im Wasserstoffstrom bei 800° seinen Sauerstoff und geht in metallisches Rhenium über.

Die Reihenfolge mit abnehmendem Sauerstoffgehalt ist also nach diesen Befunden:

Weißes Oxyd — gelbes Oxyd — violette und blaue Oxyde — schwarzes Oxyd — Rheniummetall.

Im Verlauf unserer Arbeiten fanden wir, daß zwischen das gelbe und die violetten und blauen Oxyde noch ein weiteres rotgefärbtes Oxyd einzuordnen ist.

1. Das weiße Oxyd Re_2O_8.

Dieses Oxyd entsteht aus allen niederen Oxyden und aus Rheniummetall beim Erhitzen im Sauerstoffstrom, solange das Gas eine Temperatur unter 150° hat. Es erstarrt in der Kälte zu einem Schnee, schmilzt bei ca. 150° und geht schon bei dieser Temperatur schnell in das gelbe Oxyd über. Das weiße Oxyd löst sich leicht in Wasser, ebenso in Säuren und Laugen, es löst sich nicht merklich in Äther. Seine wässerige Lösung reagiert sehr schwach sauer. Durch Reduktionsmittel wird es leicht zu gelbem und weiter zu blauem Oxyd reduziert.

Die Analyse des weißen Oxyds ergab die Formel ReO_4. Da nun das Rhenium außerhalb des Xenonringes nur 7 Valenzelektronen besitzt, kann man annehmen, daß dieses Oxyd ein Peroxyd ist. In der Tat verhält es sich gegen viele Reagenzien wie ein Peroxyd; es färbt Titan- und Vanadinsäurelösungen gelb und entfärbt saure Permanganatlösung.

Bei der Titration des gelösten weißen Oxyds mit einer schwefelsauren Lösung von Kaliumpermanganat kommt auf 2 Gewichtsteile ReO_4 1 Gewichtsteil $KMnO_4$. In der entfärbten Lösung läßt sich Re_2O_7 nachweisen. Man muß daher wohl für das weiße Oxyd die Formel Re_2O_8 annehmen.

Wir haben dieses Oxyd früher als Re_2O_7 angesprochen. Der Irrtum erklärt sich aus einem großen Gehalt an Heptoxyd, den wir immer in dem weißen Peroxyd hatten, ehe wir seine Stabilitätsgrenzen genügend kannten.

2. Das gelbe Oxyd Re_2O_7.

Dieses Oxyd entsteht aus metallischem Rhenium und Sauerstoff bei Temperaturen über 150°. Es bildet gelbe sechseckige Täfelchen, die bei ca. 200° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen und schon unterhalb dieser Temperatur merklich sublimieren. Bei 450° siedet das Oxyd und läßt sich unzersetzt in einer Sauerstoff- oder Stickstoffatmosphäre destillieren. Die Zusammensetzung dieses Oxyds ist Re_2O_7. Die früher angegebene Formel ReO_3 ist falsch. Sie wurde durch einen merklichen Gehalt des gelben Oxyds an niederen Oxyden vorgetäuscht.

In Wasser ist Re_2O_7 so leicht löslich, daß es an der Luft sofort zerfließt. Es bildet eine farblose, sauer reagierende Lösung. Durch Leitfähigkeitsmessungen wurde festgestellt, daß Re_2O_7 eine starke Säure bildet.

Mit Basen gibt diese Säure Salze, die in Wasser löslich sind. Bisher wurden die weißen Salze Ammoniumperrhenat NH_4ReO_4, Natriumperrhenat $NaReO_4$ und Bariumperrhenat $Ba(ReO_4)_2$ hergestellt, analysiert und ihre Löslichkeit bestimmt. Das Natriumsalz schmilzt in Sauerstoffatmosphäre

[1] Eine ausführliche Darstellung unserer Versuche befindet sich zur Zeit in der Z. anorg. u. allg. Chem. in Druck.

bei 300° unzersetzt. Beim Erhitzen von NH_4ReO_4 oder $NaReO_4$ im Wasserstoffstrom auf etwa 400° entsteht schwarzes ReO_3. Bariumperrhenat löst sich zu 30 g in 1 l Wasser.

Die wässerige Lösung des Rheniumheptoxyds Re_2O_7, sowie auch die mit Schwefel- oder Salzsäure versetzten Lösungen seiner Salze zeigen eine Anzahl für das Rhenium charakteristischer Reaktionen. Von diesen sei die durch Reduktionsmittel, wie Zink, unterphosphorige Säure und schweflige Säure, hervorgerufene Gelbfärbung erwähnt, die zu dem nächsten Oxyd führt.

3. Das rote Oxyd ReO_2.

Bei der Lösung des schwarzen ReO_3 in verdünnter Salpetersäure beobachtet man, daß die Lösung sich zunächst gelbrot färbt und beim Erwärmen oder längerem Stehen sich entfärbt. Beim Versetzen mit Natronlauge wird die gelbrote Lösung hellgelb. Aus dieser Lösung fallen durch Zusatz von $Ca(OH)_2$- oder $Ba(OH)_2$-Lösung krystallinische hellgelbe Niederschläge aus, die nur unter einer alkalischen Lösung einige Zeit haltbar sind, sich leicht in verdünnten Säuren lösen und sich beim Trocknen unter Dunkelfärbung zersetzen. Die Analyse des mit $Ba(OH)_2$ erhaltenen Niederschlages ergab aus dem Verhältnis Ba : Re die Formel $BaReO_4$; es handelt sich also um das Bariumrhenat. Die beschriebene gelbrote Lösung enthält das Oxyd ReO_2, das bei längerem Stehen oder Erwärmen der Lösung in Re_2O_7 übergeht.

4. Violette und blaue Oxyde.

Bei der Einwirkung von Schwefeldioxydgas auf trocknes Re_2O_7 oder Re_2O_8 entstehen niedere violette und blaue Oxyde von variabler Zusammensetzung. Ebenso färbt sich die Lösung von Rheniumheptoxyd in konzentrierter Schwefelsäure beim Durchleiten von SO_2 tiefviolett. Diese stark gefärbten Verbindungen werden durch Sauerstoff oder Salpetersäure sehr leicht wieder oxydiert. Die Analyse des blauen Oxyds ergab ungefähr die Formel Re_3O_8. Man darf diese violetten und blauen Oxyde wohl als Verbindungen von ReO_2 mit ReO_3 oder Re_2O_7 auffassen.

5. Das schwarze Oxyd ReO_3.

Beim Erhitzen von Natriumperrhenat im Wasserstoffstrom auf 300—400° schmilzt das Salz, es färbt sich blau und schließlich tiefschwarz. Das Rhenium liegt dann als ReO_3 vor. Dieses Oxyd läßt sich durch stärkeres Erhitzen im Wasserstoffstrom (auf 800°) leicht zu Metall reduzieren. Beim Erhitzen im Sauerstoffstrom geht es in Re_2O_7 und Re_2O_8 über. Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf ReO_2 entsteht ReO_3.

Durch die Reindarstellung und Analyse der Oxyde ReO_2, ReO_3, Re_2O_7, des Peroxyds Re_2O_8 und einiger Salze der Oxyde ReO_3 und Re_2O_7 sind die wichtigsten Oxydationsstufen des Rheniums charakterisiert. Damit ist ein gewisser Abschluß in der Erforschung der Sauerstoffverbindungen des Rheniums erreicht.

Der Ätna und seine Laven.

Von A. RITTMANN, Neapel.
(Aus dem Vulkaninstitut IMMANUEL FRIEDLAENDER.)

Der jüngste Ausbruch des Ätna hat die allgemeine Aufmerksamkeit auf diesen größten Vulkan Europas gelenkt. Die offiziellen Berichte vom Ätnaobservatorium gaben ein anschauliches Bild von der zerstörenden Gewalt dieses Naturereignisses. Unglücklicherweise hat der verheerende Lavastrom das blühende Städtchen Mascali (s. S. 100) unter seinen unaufhaltsam fortschreitenden Glutmassen begraben. Ähnliche Ereignisse haben sich im Laufe der historischen Zeiten häufig am Ätna wiederholt, und es dürfte daher interessieren, Näheres über den Aufbau des Feuerberges und das Zustandekommen seiner Ausbrüche zu erfahren.

Aus der Ferne erscheint der Ätna als ein ungeheuer breit ausladender, ziemlich flacher Kegel, der von seinem 3300 m hohen Gipfel bis tief hinunter in den Wintermonaten mit Schnee bedeckt ist. Aus größerer Nähe sind aber gewaltige Abweichungen von der scheinbar regelmäßigen Kegelform zu beobachten. Besonders fällt die mächtige Kerbe des Val del Bove auf, die nach Osten offen, in den übrigen Himmelsrichtungen zum Teil von über 1000 m hohen Steilwänden umschlossen wird. In etwa 3000 m Höhe trägt der Berg eine Plattform, auf der sich der tätige Zentralkegel erhebt; die Flanken des Massivs sind übersät mit annähernd tausend Vulkankegelchen, die ausnahmsweise bis einige hundert Meter hoch sind und von Seiteneruptionen herrühren. Die Neigung des Berghanges ist an seinem äußersten Fuße sehr gering (2—5°). Der Hauptkegel besitzt einen Böschungswinkel von gegen 30° und ist von seinem Vorgelände stellenweise durch eine negative Geländekante getrennt. Die morphologischen Abweichungen von der idealen Kegelform eines Stratovulkans deuten auf eine komplizierte Entwicklungsgeschichte des Ätnagebirges hin, die nach den Forschungsergebnissen von SARTORIUS v. WALTERSHAUSEN, SILVESTRI, DE LORENZO u. a. hier kurz skizziert werden soll.

Im Verlaufe der orogenetischen Bewegungen, die in der Tertiärzeit den Appenin aufstauten, bildeten sich im Westen und Süden desselben eine Reihe kesselförmiger Einbrüche, die Teile des mediterranen Beckens darstellen. Zu ihnen gehören unter anderen die Golfe von Campanien und von Salerno, und auch der ätneische Golf, der sich an Stelle des heutigen Ätnas am Ende der Tertiärzeit ausbreitete. Er war im Norden durch die Kette des Peloritanischen Gebirges begrenzt, und im Westen bildeten die Berge von Troina und Cesaro seine Küste. In seinem südlichen Teile ragten einige tätige Vulkane als Inseln aus den Fluten empor, deren Reste noch heute im Val di Noto zu sehen sind. Bei Beginn der Quartärzeit setzten die gewaltigen Hebungen ein, die große Teile Süditaliens und Siziliens aus dem Mittelmeer auftauchen ließen, so daß heute die Strandterrassen

des damaligen Meeres am calabresischen Aspromonte in einer Höhe von weit über 1000 m zu finden sind. Auch der ätneische Golf wurde von dieser Hebung betroffen. Die aus dem Innern Siziliens kommenden Flüsse lagerten auf seinem teilweise verlandeten Grunde Kies und Sand ab, der sich zu Konglomeraten verfestigte und auf weite Strecken den jetzigen Untergrund des Ätnas bildet. Während die tertiären Val di Noto-Vulkane erloschen, entstanden neue Eruptionsschlote in dem durch die Hebung mit tektonischen Bruchlinien durchzogenen ätneischen Golf. Die Vulkanreste von Motta und Paternò sind Zeugen von derartigen Ausbruchzentren, die bereits damals auf festem Land gelegen waren und ihre Aschen und Auswürflinge den jüngeren quartären Flußschottern beimengten. Weiter im Osten kam es zu submarinen Ausbrüchen, die Laven und Tuffe förderten, die später über den Meeresspiegel gehoben wurden. Diese bilden heute die malerischen Felsen von Acicastello, Acitrezza und die Klippen der Zyklopeninseln.

Nach und nach konzentrierte sich die vulkanische Tätigkeit auf einen einzigen Eruptionsschlot, um den sich lockere Auswurfsmassen und Lavaströme zu einem stetig wachsenden Kegel anhäuften. Unterstützt von der immer noch andauernden Hebung des Untergrundes, erreichte dieser Stratovulkan im Laufe der Zeit eine Höhe von etwa 2500 m ü. M. Seinen Krater nannte SARTORIUS v. WALTHERSHAUSEN Trifogliettokrater. Solange der anfangs gebildete Kegel keine allzu große Höhe erreichte, wurden alle Laven und Lockerprodukte aus dem Krater an seiner Spitze gefördert. Sie lagerten sich dem Kegelmantel an, und der Böschungswinkel desselben wurde in der Hauptsache durch das Abgleiten der Lockermassen bedingt. Um bei dem höher werdenden Vulkan die Lava bis zur Spitze emporzupressen, mußte der Druck im Berge sich stetig vergrößern, bis er einen gewissen Grenzwert erreichte, dem die Festigkeit der Kegelwandung nicht mehr gewachsen war. Bei einem spezifischen Gewicht der Lava von 2,7 und einer Höhe des Kegels von 2500 m muß der innere Druck im Meeresniveau 675 kg je Kubikzentimeter sein. Der hydrostatische Druck der Lavasäule im Förderschlot brachte den Kegel zum Bersten. Es bildeten sich radiale Spalten, in die die Lava eindrang, um sich seitlich am Außenhang des Berges einen Ausweg zu suchen. Die Lava wurde in die schmalsten Risse des Nebengesteins hineingepreßt und injizierte von den Spalten aus die lockeren Schichten der anstoßenden Tuffe oft auf weite Strecken, wie man das an den Gängen im Val del Bove sehen kann, die durch die Erosion bloßgelegt sind. Längs der mehr oder weniger unregelmäßig geformten und nur stellenweise klaffenden Spalten setzten Seiteneruptionen ein. Je nach der Form der Eruptionslöcher (Bocchen) bildeten sich reihenweise angeordnete elliptische oder kreisrunde Aufschüttungswälle aus Steinen und Schlacken, die teilweise ansehnliche Ausmaße erreichten, so daß man von Lateralkegeln sprechen kann, wie sie auch heute noch bei größeren Seiteneruptionen entstehen.

Die flüssige Lava brach sich Bahn und bildete häufig mächtige Ströme, die den Berg herabflossen und oft erst im flacheren Gelände zum Stillstand kamen. Ungezählte Lavaströme wurden durch solche Seiteneruptionen gefördert und verstärkten wie ein Panzer die Widerstandkraft des Berges gegen erneutes seitliches Aufreißen. Die Lava konnte daraufhin im Hauptschlot wieder höher steigen, Gipfelausbrüche fanden statt, die zur Erhöhung des Vulkans beitrugen, bis die Lavasäule des Schlotes von neuem imstande war, das Gefüge des Berges zu sprengen und Seitenausbrüche zu verursachen. Diese förderten oft gewaltige Lavamengen, entleerten dadurch den Zentralschlot und verursachten Einstürze der Gipfelpartie. An dem Zerstörungswerk beteiligten sich auch wohl häufig starke Gaseruptionen.

Fig. 1. Der Ätna von Catania aus im Februar 1927. In halber Höhe rechts das Val del Bove, links und in der Mitte Lateralkegelchen. (Phot.: E. Schuler, Taormina.)

Den Mechanismus der Gasausbrüche kann man folgendermaßen erklären: Vor der Eruption ist der Schlot fast vollständig mit Lava gefüllt. Das langsam in der Tiefe erstarrende Magma gibt Gase ab, die durch den Förderschlot aufsteigen und unter Explosionserscheinungen Steine und Lavafetzen aus dem Krater schleudern. Diese sog. strombolianische Tätigkeit fördert das Wachstum des Zentralkegels. Bricht die Lava seitwärts durch und fließt ab, so hört diese mäßige Gipfeltätigkeit auf, der Lavaspiegel im Schlote sinkt, wodurch der hydrostatische Druck vermindert wird. Die vor-

her bei hohem Druck gasgesättigte Lava vermag die Gasmenge nicht mehr in Lösung zu halten und gibt den Überschuß plötzlich ab. Die mit ungeheurer Gewalt erumpierenden Gase reißen feinste Lavafetzen und zertrümmertes Nebengestein mit sich in die Höhe und verursachen die gefürchteten Aschenregen. Bei großen Ausbrüchen des Ätnas erreichten seine Aschen, vom Winde vertragen, Konstantinopel. Paroxysmen dieser Art nennt man plinianische Eruptionen. Sie tragen zur Verbreiterung der Vulkanbasis bei, zerstören aber meistens die Gipfelpartie. Ihnen folgt normalerweise eine langsam einsetzende Periode strombolianischer Tätigkeit, die nach und nach den zerstörten Gipfel wieder aufbaut.

Der Trifogliettovulkan entstand durch diese abwechselnd aufschüttende und teilweise wieder zerstörende Tätigkeit. Er stellte, nachdem er

Fig. 2. „I due Pizzi." Schlackenkegel eines Seitenausbruchs. Links ein kleiner Explosionskrater. (Phot.: C. Haeni, Catania.)

2500 m Höhe erreicht hatte, seine Tätigkeit ein. Dafür bildete sich auf seinem Nordwesthang, in etwa 4—5 km Entfernung, ein neuer Eruptionsschlot, der einen Kegel aufschüttete, der sich als Zwillingsvulkan dem Trifoglietto anlagerte. Bald jedoch übertraf er ihn an Höhe und überdeckte ihn immer mehr mit seinen Auswurfsmassen. Nachdem er über 3000 m ü. M. erreicht hatte, fiel seine Gipfelpartie einem großen Ausbruch zum Opfer, und es bildete sich ein elliptischer Krater, dessen 4 km lange Längsachse in der Verbindungslinie der beiden Eruptionszentren liegt. Wahrscheinlich trat darauf eine Ruheperiode ein, während der der Vulkan zu einem gewaltigen Paroxysmus Kräfte sammelte. Der katastrophale Ausbruch ereignete sich in der Gegend des alten Trifogliettokraters und zerstörte einen Teil der Ostwand des elliptischen Kraters.

Die ungeheure Narbe des Val del Bove ist der Zeuge dieses Vorgangs. Es ist ein mit über 1000 m hohen Steilwänden umgebener, nach Osten offener Talkessel von fast 5 km Durchmesser in nord-südlicher Richtung. Dieser Kessel läßt uns einen näheren Einblick in den inneren Bau des Vulkans gewinnen. An seinen Steilwänden treten die harten Lavagänge mauerartig hervor. Viele davon strahlen radial von der Eruptionsachse des alten Trifogliettovulkans nach allen Richtungen hin aus, und vom selben Zentrum fallen die Tuffschichten kegelförmig nach außen. Am Westhang des Talkessels sind ihnen die Schichten des jüngeren eigentlichen Ätnas mit östlichem Fallen diskordant aufgelagert. Ohne diese Aufschlüsse wäre eine Entwirrung der komplizierten Strukturverhältnisse dieses Vulkangebirges nicht in dem Maße möglich, wie sie durch die bisherigen Forschungen gelungen ist.

Solche riesenhaften Kratertäler werden nach ihrem bekanntesten Vertreter auf der Kanarischen Insel Palma als Calderen bezeichnet. Ihre Entstehung ist eines der meistumstrittenen Probleme der Vulkanologie. Viele Forscher sehen deren Ursache in einer einmaligen paroxysmalen Explosion, die den Kessel ausgesprengt haben soll, andere sehen darin riesige Einsturzkrater, wieder andere wollen sie einzig durch Erosion entstanden wissen. Wie so oft, werden auch hier allen diesen Theorien gewisse Wahrheiten zugrunde liegen, und die tatsächliche Entstehungsursache dürfte wohl in einem Zusammenwirken all der genannten Faktoren zu suchen sein. Wie weit der eine oder der andere vorherrscht, kann, wenn überhaupt, nur von Fall zu Fall nachgewiesen werden.

Bei der Entstehung des Val del Bove scheint allerdings die Erosion eine untergeordnete Rolle gespielt zu haben. Außer explosiver Sprengwirkung, Einsturz und späterer Erosion kommt, wie bei den plinianischen Eruptionen, als unmittelbare Ursache die Wirkung der unter hohem Druck ausströmenden Dampfmassen in Betracht. Diese sind imstande, große Mengen festen Materials in die Luft zu blasen, wie das von PERRET am Vesuv 1906 beobachtet wurde und 1902 auch von SAPPER beim Ausbruch des Santa Maria in Guatemala, bei dem der verstopfte Schlot durch eine langandauernde Gaseruption geräumt wurde, wobei große Gesteinsbrocken im weiten Umkreis vom Krater niederprasselten. Explosionen können den Vulkangipfel zertrümmern und sein Gefüge lockern, der mit jäher Gewalt losbrechende Gasstrom die Schuttmassen hinausblasen, Einstürze der übersteilten

Wände den Krater erweitern und dem Gasstrom neues Auswurfsmaterial zuführen, bis eine Caldera entstanden ist. Sie kann später durch erneute Einstürze und Erosion noch erweitert werden. Der Unterschied zwischen einer Caldera und dem 1906 entstandenen Vesuvkrater von fast einem Kilometer Durchmesser ist dann nur ein gradueller.

Die wiedererwachende vulkanische Tätigkeit begann im westlichen Teil des elliptischen Kraters einen Kegel aufzuschütten, der ebenfalls bei einem großen Ausbruch zerstört wurde. An seiner Stelle bildete sich ein kreisrunder Krater von etwa 3 km Durchmesser, der nur wenig höher liegt als die Reste des elliptischen Kraters, die er größtenteils zudeckt. In seinem Innern bildete sich der heute tätige Zentralkegel des Ätnas und füllte ihn fast gänzlich auf, so daß er nur noch als ringförmige Plattform zu erkennen ist. Der Hauptkrater des Ätnas ist dauernden Veränderungen unterworfen. Erst im Jahre 1911 entstand an seinem Nordostfuß gegen den ehemaligen elliptischen Krater hin ein neuer Vulkanschlund, aus dem am Schluß der diesjährigen Eruption eine anderthalb Kilometer hohe, aschenbeladene Rauchwolke, die sich pinienförmig ausbreitete, emporstieg.

Fig. 3. Der Gipfel des Ätnas vom Monte Frumento, einem Lateralkegel, aus. Rechts das Observatorium auf dem alten Rand des elliptischen Kraters. (Phot.: C. Haeni, Catania.)

Der Ätna war in historischen Zeiten dauernd tätig. Seit den sagenhaften Berichten der alten Griechen finden sich zahlreiche geschichtliche Dokumente über seine Ausbrüche. Man kann vielleicht in den mythologischen Gestalten der Zyklopen und Giganten Personifizierungen dieses unheimlichen Riesen erkennen, der an seiner Stirn das kreisrunde Feuerauge des Kraters trägt, der Blöcke schleudernd die Umgebung in Furcht und Schrecken versetzt, der mit hundert Lavaarmen menschliche Güter zermalmt und unter Donnern und Brüllen die Erde erbeben läßt.

Unter den vielen historischen Ausbrüchen soll nur der größte etwas näher beschrieben werden, da alle anderen, wenn auch in geringerem Maße, einen ähnlichen Verlauf der Ereignisse erkennen lassen.

Anfang März 1669 stieß der Ätna eine aschenbeladene Rauchsäule aus, gleichzeitig wurde die Ortschaft Nicolosi etwa 15 km nord- nordwestlich von Catania von starken Erdbeben heimgesucht, die zwischen dem 8. und 10. März die Kirche und viele Häuser zum Einsturz brachten. Am Nachmittag des 11. bildete sich eine Radialspalte, die, von der Gipfelregion des Berges ausgehend, sich 18 km weit erstreckte. In der Nähe von Nicolosi schleuderte sie aus mehr als 20 Bocchen Schlacken und Steine aus, und gegen Abend begann Lava auszufließen, die sich in mehrere Arme teilte und zahlreiche Ortschaften zerstörte. Der Hauptstrom erreichte Mitte April die Stadtmauer des 14 km von der Ausflußstelle entfernten Catanias. Zuerst hielten die festgefügten Mauern die sich immer höher stauenden Glutmassen auf. Nach einigen Tagen wurde der Druck jedoch so gewaltig, daß eine Bresche entstand und die niedriger gelegenen Stadtteile von dem Lavastrom überflutet wurden. Vergeblich suchten die Bewohner seine Ausbreitung durch Barrikaden zu hemmen. Unaufhaltsam nahm er seinen Weg zum Meer. In den letzten Tagen des Juli erreichte der Ausbruch sein Ende.

Einen interessanten, aber leider vergeblichen Versuch, die Lava abzulenken, unternahm ein gewisser PAPPALARDO von Pedara. Er veranlaßte einige Dutzend Catanesen, sich mit nassen Fellen zu bekleiden und wollte mit ihrer Hilfe den aufgestauten Lavastrom oberhalb Catanias seitlich anzapfen, um ihm dadurch eine andere Richtung zu geben. Es gelang auch tatsächlich, die bereits halberstarrte Kruste, die wie ein Sack die flüssige Lava umgab, an einer Stelle zu durchbrechen, so daß ein kleiner Seitenarm in der Richtung gegen Paternò abfloß. Eifrig wurde an der Vergrößerung der Öffnung gearbeitet. Es wäre vielleicht geglückt, die feurigen Massen abzulenken, wenn nicht 500 Einwohner von Paternò die mutigen Retter in die Flucht geschlagen hätten. Diese Leute sahen durch das Beginnen der cataneser Patrioten ihr eigenes Städtchen bedroht.

Sie rückten schwer bewaffnet mit Trommeln und Trompeten heran und zwangen PAPPALARDO und seine Helfer, das Geschick, welches der Ätna

über Catania verhängt hatte, allein auf sich zu nehmen.

Die geförderten Lavamassen dieses größten historischen Ausbruches wurden auf 980 Millionen Kubikmeter geschätzt, das sind über $2^1/_2$ Milliarden Tonnen Gestein. Durch den ins Meer fließenden Lavastrom wurde die Küste 600 m vorgeschoben. In der Nähe von Nicolosi erhebt sich über der ehemaligen Hauptbocca dieses Ausbruchs der größte Lateralkegel des Ätnas, der Monte Rosso.

* * *

Die Laven des Ätnas haben sich im Laufe der Zeit wenig verändert. Der Mineralbestand aller ätneischen Laven ist gekennzeichnet durch das Vorherrschen von Plagioklasen und Augiten, denen sich hier und da untergeordnet Olivin oder Nephelin zugesellen. Magnetit und Apatit sind ständige Übergemengteile. Die Plagioklase gehören ihrer chemischen Zusammensetzung nach zu den Andesin und Labrador genannten Mischungsgliedern und sind nur ausnahmsweise natron- oder calciumreicher. Die Ätnagesteine müssen demnach als Augit-Andesite und Plagioklasbasalte bezeichnet werden, die in gewissen Fällen, wie z. B. in der Lava des Stromes von 1329, durch den Eintritt von Nephelin zu Nephelintephrit werden. So einförmig ihre mineralogische Zusammensetzung ist, so vielgestaltig ist ihre äußere Erscheinungsform, die je nach Art der Erstarrung und der Frische des Gesteins stark wechselt. Bei rascher Abkühlung der Lava an der Oberfläche der Ströme oder an ausgeschleuderten Fetzen erstarrt sie in der Hauptsache glasig, bei langsamer Abkühlung dagegen in Gängen oder im Innern großer Ströme krystallisiert sie völlig aus und zeigt dann in vollkrystalliner Grundmasse häufig Einsprenglinge von Plagioklas und Augit. Die Färbung der glasreichen Abarten ist im allgemeinen bedeutend dunkler als die der vollkrystallinen. Grünliche, bräunliche und rostrote Verfärbungen sind durch Verwitterung verursacht; an ihnen kann man bis zu einem gewissen Grade das Alter der Laven erkennen.

Die chemische Zusammensetzung der Ätnalaven variiert in relativ engen Grenzen, wie dies Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1.

	I.	II.	III.	IV.	V.
SiO_2	49,89	58,40	53,22	49,20	51,91
Al_2O_3	17,89	18,34	19,62	17,18	18,16
Fe_2O_3	2,76	2,71	2,90	3,65	3,09
FeO	6,36	3,58	4,32	6,79	5,37
MnO	0,13	0,16	0,11	0,14	0,13
MgO	4,67	1,24	2,94	4,50	3,90
CaO	10,00	5,00	7,47	9,97	8,36
Na_2O	4,40	5,77	4,97	4,54	4,85
K_2O	1,76	2,81	2,25	1,60	2,00
TiO_2	1,38	1,30	1,69	1,97	1,61
P_2O_5	0,76	0,69	0,51	0,46	0,62

Die Kolonnen zeigen die mittlere Zusammensetzung:
I. Pleistocäne Laven des ätneischen Golfes.
II. Kieselsäurereiche Laven des Trifogliettovulkans.
III. Kieselsäureärmere Laven des Trifogliettovulkans.
IV. Historische Laven des Ätnas (ohne die von 1329).
V. Alle ätneischen Gesteine (nach WASHINGTON).

Um den Chemismus von Gesteinen leichter vergleichen zu können, empfiehlt es sich, nach dem Verfahren von NIGGLI eine Umrechnung der Analysen in der Art vorzunehmen, daß man die einzelnen Oxyde durch ihre Molekulargewichte dividiert und so die Molekularzahlen erhält, die unter sich äquivalent sind. Die Summe der Molekularzahlen der basenbildenden Oxyde (Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O) wird gleich 100 angenommen, und alle Molekularzahlen werden proportional reduziert. Die in Tabelle 1 angeführten Mittelwerte der chemischen Zusammensetzung der Laven ergeben folgende Klassifikationswerte nach der NIGGLIschen Methode:

Tabelle 2.

	I.	II.	III.	IV.
si	123,5	193,0	147,7	118,7
al	26,1	35 5	31,9	24,4
fm	34,0	22,2	28,6	36,7
c	26,5	17,8	22,2	25,9
alk	13,4	24,5	17,3	13,0
k	0,21	0,24	0,23	0,19
mg	0,45	0,27	0,43	0,44
ti	2,6	3,3	3,6	3,6
p	0,8	1,0	0,6	0,5

Es bedeuten: si = Kieselsäure; al = Tonerde, fm = Summe der Oxyde des Eisen, Mangans und Magnesiums, c = Kalk, alk = Alkalien, k = Verhältnis von Kaliumoxyd zu der Summe der Alkalien; mg = Verhältnis von Magnesiumoxyd zu den unter fm angeführten Oxyden, ti = Titandioxyd; p = Phosphorsäureanhydrid. Die Kolonnen I bis IV wie in Tabelle 1.

Alle Laven des Ätnas weichen in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht viel von den hier gegebenen Mittelwerten ab, mit Ausnahme eines Stromes aus dem Jahre 1329, der sich von allen anderen historischen Laven durch seinen hohen Alkaligehalt und durch seine Armut an Kalk und Eisen auszeichnet. Abgesehen vom Kieselsäuregehalt sind ähnliche Unterschiede zwischen den in Kolonne II und III angeführten Laven des Trifogliettovulkans zu erkennen. Unter den bisher bekannten prä-ätneischen Laven findet sich keine mit Eigenschaften des Stromes von 1329, wohl aber zeigen die spättertiären Laven des Val di Noto bei sehr niedrigem Kieselsäuregehalt ebenfalls relativen Alkalireichtum und Kalkarmut. In Tabelle 3a ist die chemische Zusammensetzung einer dieser Laven und die des Stromes von 1329 gegeben. Tabelle 3b enthält die danach errechneten Klassifikationswerte.

Die zeitliche Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Ätnalaven kann graphisch dargestellt werden, indem man als Abszissen die

Tabelle 3a.

	Val di Noto	Strom 1329
SiO_2	47,18	50,10
Al_2O_3	15,21	18,83
Fe_2O_3	4,07	2,70
FeO	7,26	5,52
MnO	0,02	0,13
MgO	6,64	2,79
CaO	8,86	8,09
Na_2O	7,61	6,97
K_2O	1,41	2,24
TiO_2	1,09	1,97
P_2O_5	0,08	0,67
H_2O+	0,72	0,02
H_2O-	0,72	0,00
Summe	100,15	100,03

Tabelle 3b.

	Val di Noto	Strom 1329
si	103	127
al	19,5	28,5
fm	42	28,5
c	20,5	22
alk	18	21
ti	1,8	3,9
p	0,1	0,7
k	0,11	0,18
mg	0,52	0,38

Zeit und als Ordinaten die Werte der Tabellen 2 und 3b einsetzt. Den absoluten Wert der Zeit kennen wir natürlich nicht. Sicher ist jedoch, daß das Zeitintervall zwischen der Epoche der prä-ätneischen Vulkane und den ältesten aufgeschlossenen Laven des Trifogliettovulkans sehr viel größer ist als die Zeit, die seit der Förderung dieser letzteren bis zur Gegenwart verstrichen ist.

In Fig. 4 zeigt die ausgezogene Linie die zeitliche Veränderung der Ätnalaven an. Die Klassifikationswerte der Laven des Val di Noto, die sauren Gänge und Laven des Trifogliettovulkans und der Strom von 1329 sind durch eine punktierte Linie verbunden.

Das Auffälligste des Kurvenverlaufs in Fig. 4 ist die große Ähnlichkeit zwischen den ältesten und jüngsten Förderprodukten des Ätnas. Dagegen waren die Laven der Zwischenzeit reicher an Kieselsäure, Tonerde und Alkalien und ärmer an Eisen, Magnesium und Calcium. Die Kurvenpaare verlaufen fast für alle Werte annähernd parallel. Für si, al und fm zeigen sie gegen die Tertiärzeit hin eine deutliche Konvergenz, so daß man geneigt sein könnte, sie als Ausdruck der Differentiation eines einzigen Magmaherdes anzusehen, wenn nicht die Divergenz der c- und besonders der alk-Werte dem widerspräche. Tatsächlich zeigen die Laven des Val di Noto und die von 1329 des Ätnas einen typisch „atlantischen" Charakter (Natrongesteinsreihe), der bei den anderen Ätnalaven viel weniger ausgeprägt ist. Gesteinsprovinzen vom atlantischen Typus sind im allgemeinen an Bruchzonen der Erde und das weitere Vorland von Faltengebirgen gebunden, während die alkaliärmeren und kalkreicheren Provinzen vom pazifischen Typus in den Faltengebirgen selbst auftreten. Das Val di Noto liegt im südlichen Vorland der tertiären Faltungszone des Appenins, der Ätna selbst

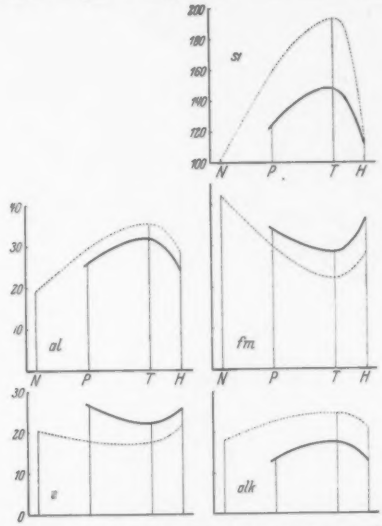


Fig. 4. Zeitliche Veränderung der im Gebiet des Ätnas geförderten Laven. si = Kieselsäure; al = Tonerde; fm = Oxyde des Eisens und Magnesiums; c = Kalk; alk = Alkalien; N = Val di Noto (tertiär) P = präätneische Laven (pleistozän); T = Trifogliettolaven; (prähistorisch); H = historische Laven des Ätnas.

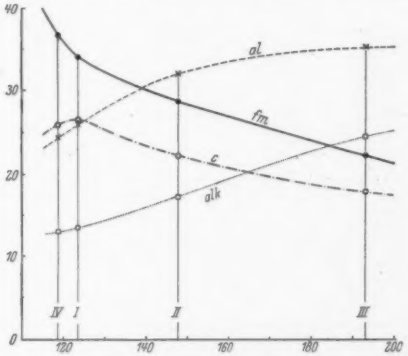


Fig. 5. Differentiationsdiagramm der Ätnalaven. Abszissen: si-Werte. Ordinaten: al-, fm-, c- und alk-Werte. I bis IV wie in Tabelle 1 und 2.

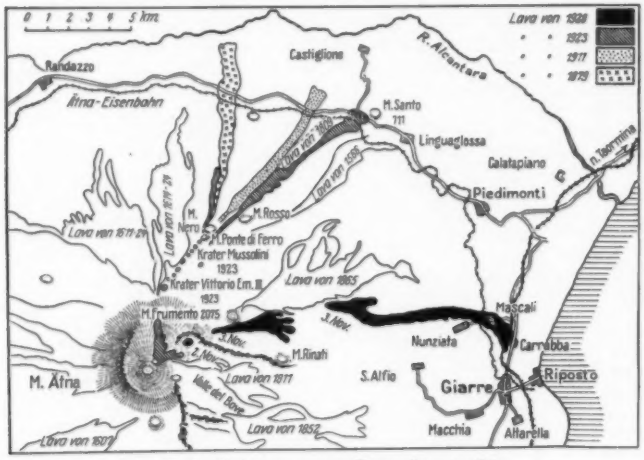
jedoch viel näher am Orogen. Dementsprechend zeigt das Differentiationsdiagramm (Fig. 5) desselben einen Übergangscharakter zwischen atlantischem und pazifischem Typus, bedingt durch das Zurücktreten des Alkaliwertes und durch die

Steigerung des Kalkgehaltes gegenüber rein atlantischer Differentiation.

Nach alledem erscheint es gerechtfertigt, die vom Ätna geförderten Laven in zwei Gruppen zu teilen:

1. Die eigentlichen Ätnalaven von atlantischem Charakter mit deutlich pazifischem Einschlag, die sich Magmen von essexitgabbroidem, theralithgabbroidem, alkaliarmem, essexitischem und essexitdioritischem Typus zuordnen lassen.

2. Die rein atlantischen Laven von essexitischem Typus, wie sie besonders durch den Nephlintephrit des Stroms von 1329 repräsentiert werden, der sich den theralithischen Laven des Val die Noto anschließt und vielleicht als im Gebiete des Ätnas erumpierte, aber „ätnafremde Schliere" südlicher Herkunft aufgefaßt werden darf.



(Nach *Nature* vom 15. Dezember 1928.)

Auf jeden Fall bestätigt sich auch am Ätna und im Val di Noto die Erfahrung, daß mit der Entfernung von der orogenen Zone der Alkaligehalt des Magmas wächst und der Kalkgehalt abnimmt. Interessante Ergebnisse dürfen von der Untersuchung der Ganggesteine im Peloritanischen Gebirge im Norden und der Laven des Capo Passero weit im Süden des Ätnas erwartet werden, von denen bis heute noch keine Analysen vorliegen.

Über Mikro-Elektroanalyse.

Von RUDOLF KELLER, Prag.

Die physikalische Seite der von der Prager biophysikalischen Arbeitsgemeinschaft bearbeiteten Materie ist kürzlich an dieser Stelle von REINH. FÜRTH[1] erläutert worden. Die biologische Auswertung der Prinzipien und Methoden läßt sich vielleicht an dem Beispiel der mikroelektrischen Untersuchungen tierischer und pflanzlicher Gewebe zweckmäßig darstellen[2].

Aufsuchung elektrischer Orte.

Wir untersuchten lebende Gewebe zunächst färberisch mit Farbstoffen, deren elektrische Ladung unter den in Betracht kommenden Bedingungen vorher genau ermittelt worden ist, dann wird nachuntersucht mit Reduktionsmitteln (für negative Orte) und Oxydationsmitteln (für positive Orte), ferner mit Alkaliindicatoren (für negative Orte) und mit Säureindicatoren (für positive Orte). Schließlich wird mit Mikromanipulator und elektrischem Meßinstrument (entweder statischem Quadrantenelektrometer oder Röhrenpotentiometer nach FÜRTH oder mit anderen geeigneten Meßinstrumenten mit einem Stromverbrauch von 0 bis 10^{-10} A) die Potentialdifferenz annähernd quantitativ zu ermitteln gesucht. Die elektrometrische Messung ist nur durchführbar bei Potentialflächen, die nicht zu klein sind für das Abtasten mit den groben Mikroelektroden.

Indicatorfärbungen an lebenden Geweben sind ungemein schwierig deshalb, weil die sog. Vitalfarbstoffe im allgemeinen nicht die Grundmasse des lebenden Plasmas oder gar des Kernes anfärben, sondern gewöhnlich nur einzelne Plasmaeinschlüsse wie Granula, Exkrete, Hautschichten, Nahrungsstoffe, Vorratsstoffe. Eine große Zahl der bisher veröffentlichten mikroskopischen Aciditätsmessungen ist infolgedessen irrtümlich, gewöhnlich nach der sauren Seite verschoben, weshalb die Acidität der wichtigsten Zellelemente Muskel, Nerv, Drüsenzellen heute noch sehr strittig ist. Die einzelnen Untersucher untereinander differieren sehr erheblich in ihren Resultaten. Die Pankreasdrüse z. B., die den stärkst alkalischen Verdauungssaft aus alkalischem Blut erzeugt, zeigt vitalgefärbt nur saure Orte, der ruhende Muskel, von den alten Physiologen — nach unserer Meinung mit Recht — als alkalisch betrachtet, gilt vielen neueren Forschern in den Grundsubstanzen als sauer, ebenso viele alkalische Teile der Pflanze.

[1] FÜRTH, Naturwiss. **16**, 777 (1928).

[2] Das folgende ist auf Einladung der Redaktion entnommen dem in Basel im Oktober 1928 gehaltenen Vortragszyklus über „Elektrostatik in der Biochemie". Die Vorträge erscheinen ausführlich Anfang 1929 in den Kolloidchem. Beih. und als Separatdruck im Verlag Theodor Steinkopff, Dresden.

Die Schwierigkeit der Indicatormessung liegt nach unserer Auffassung darin, daß die Grundmasse der lebenden Zelle — besonders Kern und Plasma — gewöhnlich stark negativ geladen sind und die negativen oder negativierten Farbstoffe sehr entschieden ablehnen. Wir haben deshalb auch große Schwierigkeiten, die negativen Zellorte im lebenden Organismus aufzufinden. Es gelingt nur bei günstigen Objekten mit den Farbstoffen der Fluoresceinreihe oder mit Säurefuchsin und seinen Homologen, beides unter Zusatz schwacher (undissoziierter) und sehr verdünnter Säuren vom Typus Borsäure, Essigsäure.

Der Farbstoffchemiker wird befremdet sein, zu vernehmen, daß gerade basische Farbstoffe (die doch an den negativen Pol, an die Kathode wandern sollten) positive Granula ausfärben und die sauren Sulfosäurefarbstoffe und Eosine die negativen Orte. Die Farbstoffe im lebenden Organismus in der Gegenwart von Neutralsalzen und Biokolloiden verhalten sich keineswegs so wie sie sich in destilliertem Wasser verhalten, was zuerst von BETHE (1915) beobachtet und auf dem Physiologen-Kongreß in Groningen vorgetragen worden ist. Man kann in dem Hochspannungsapparat von FÜRTH in wenigen Minuten demonstrieren, daß die Zusätze von Serum zu stark verdünnten Lösungen basischer Farbstoffe deren Wanderungsrichtung vollständig umkehren, indem die Farbstoffpartikel von den negativen Serumkolloiden adsorbiert werden. Bei den in lebenden Zellen positivierten Farbstoffen, Eosin, Erythrosin, Uranin, ist die Übereinstimmung nicht so gut. Nach neuen, unveröffentlichten Untersuchungen von LUDWIG und F. P. FISCHER (Leipzig) verhalten sie sich bei Serumzusatz in der Hochspannung neutral, gehen also an beide Elektroden.

In Pflanzenzellen und Tierzellen wandern diese Farbstoffe, sofern es gelingt, sie in lebendes Plasma einzuführen, als elektive Reagentien auf negative Orte.

Zuckerwanderung im Organismus.

Der Traubenzucker, der als Hauptnahrungsstoff der Tiere und der nicht gerade belichteten Pflanzen eine entscheidende Rolle im Stoffhaushalt der Zellen spielt, ist elektrisch nicht neutral. Die Wanderungsrichtung der Zucker in der Hochspannung, zuerst untersucht von FÜRTH und GICKLHORN, später genau quantitativ von ZD. STARY[1], geht unter biologischen Verhältnissen zur Anode. Der Zucker verhält sich also im Körper wie ein negativ geladenes Kolloid. Das ließe sich am Tierorganismus nachweisen, z. B. an der einsinnigen Wanderung der Glucose in der Froschhaut nur von innen nach außen[2]. Solche Versuche an der Froschhaut oder am Darm und ähnlichen Objekten sind aber nur überzeugend für solche, die sich in dem elektrischen Potentialgefälle der tierischen Gewebe schon gut auskennen. Viel schlagkräftiger mußte sich die Elektropolarität der Zucker demonstrieren lassen an Blütenpflanzen, die in gewissen Organen, Nektarien oder Honigdrüsen aus den stark verdünnten Kohlehydratlösungen der Pflanze erhebliche Mengen hochkonzentrierter Zuckerlösungen anziehen und aufspeichern. Ich veranlaßte deshalb PEKAREK, Nektarien mit negativen und zur Kontrolle auch mit positiven Farbstoffen zu untersuchen. Es stellte sich heraus, daß die Nektarien *während* ihrer Funktion — nicht vorher oder nachher — eine charakteristische elektive Anziehungskraft für negative Farbstoffe besaßen und mit großer Entschiedenheit die positiven Farbstoffe ablehnten. Das Bild einer solchen Elektivfärbung von Vicia faba (Saubohne) mit Blattnektarien folgt hier:

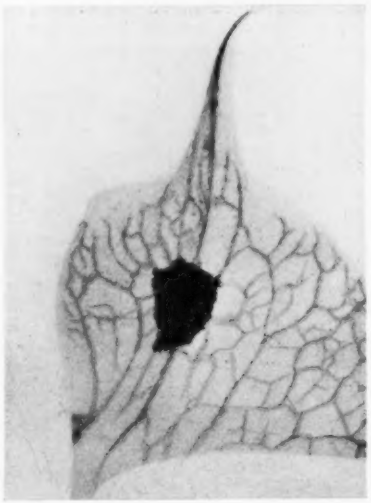


Fig. 1. Honigdrüse der Saubohne, negativer Farbstoff.

An dem Übersichtsbild (Fig. 1) sieht man, daß nur die Nektarien sich verfärbt haben.

An der stärkeren Vergrößerung (Fig. 2) erkennt man, daß es kugelförmige positive Orte sind, die die negativen oder negativierten Farbstoffe anziehen und speichern. Diese Kugeln sind im Zellsaft an der Innenseite des Plasmas eingebettet.

Es sind nicht etwa alle negativen Farbstoffe, die in die Nektarienköpfchen hinaufwandern, sondern nur Farbstoffe einer bestimmten Teilchengröße, die dorthin vordringen.

Die Färbung geschieht beispielsweise so, daß die Pflanzen mit der Luftpumpe evakuiert und dann nach einem Verfahren von GICKLHORN plötzlich unter vollem Atmosphärendruck in die betreffende Farbstofflösung kommen. In diesem starken Druckgefälle wird die Pflanze in ihren Intercellu-

[1] ZD. STARY, Z. physik. Chem. **126**, 173 (1927).
[2] E. WERTHEIMER, Pflügers Arch. **1925—1927**.

laren mit der Farbstofflösung imbibiert. Nimmt man nun ein mit Wasser abgespültes Köpfchen unter das Mikroskop, so sieht man, daß die Kügelchen in den Nektarienköpfchenzellen ungefärbt geblieben sind, obzwar die Farblösung einige Mikron entfernt von ihnen von außen auf die Köpfchenzellen mit ihrer ganz zarten Cuticula gepreßt worden waren. Man muß die Pflanze etwa 2 Stunden stehen lassen, um dann zu sehen, wie der Farbstoff aus den Intercellularen langsam aber zuverlässig auf die positiven Kügelchen hinaufwandert. In dem vorliegenden Fall ist es dem negativierten Methylenblau oder Neutralrot unmöglich, über den direkten Weg von etwa 8 oder 10 Mikron durch das negative Plasma einzudringen, es muß 200 oder 300 Mikron Umweg machen, um den arteigen eingeprägten Kraftlinien des elektrischen Potentialgefälles zu folgen.

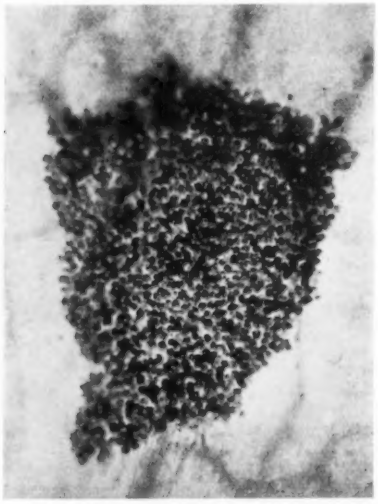


Fig. 2. Dasselbe Nektarium, stärker vergrößert.

Im allgemeinen legen wir Wert darauf gegenüber der älteren Elektrophysiologie, die beim Vorhandensein von elektrischen Potentialen unbedenklich von Strömen spricht, die Bedeutung der voraussetzungsloseren, elektrostatischen Beschreibung hervorzuheben, wir möchten aber nicht vertreten, daß es im Organismus nur statische Ladungen, keine Ströme gibt. Das vorliegende Beispiel der Nektarien zeigt eine Wanderung elektrisch geladener Partikel von nicht unbeträchtlicher Stärke, die man eher als Strom bezeichnen könnte.

Es mag noch Erwähnung finden, daß diese Versuche keineswegs beweisen, daß es Traubenzucker ist, der nach den Nektarien wandert, es können ebensogut Vorstufen des Traubenzuckers sein oder andere Kohlehydrate oder Glucoside. Wesentlich ist, daß es elektronegative Korpuskeln bestimmter Teilchengröße sind, die während des Funktionierens und nicht vorher oder nachher elektiv in den Nektarienköpfchen erscheinen.

Es ist zu beachten, daß eine genaue mikrophysikalische Durchforschung, wie sie an dem Beispiel der Nektarien vorgeführt wird, für fast sämtliche tierische und pflanzliche Organe, für Magen, Darm, Leber, Niere, Muskel, Haut, Gehirn noch aussteht. Vielleicht ist es erlaubt, die Überzeugung auszusprechen, daß die neuen Methoden, angewendet auf die Hauptprobleme der mikroskopischen Anatomie und Physiologie noch einiges Wesentliche zutage fördern werden, wenn es durch Forscher geschieht, die das bisherige experimentell-biologische Material der betreffenden Organe gut übersehen und die über die Einrichtungen größerer Laboratorien verfügen.

Dispersitätgrad, Teilchengröße.

Die praktische Mikro-Elektroanalyse mit Farbstoffen deckt einen Umstand auf, der schon seit langem bekannt ist, aber bisher noch wenig quantitativ untersucht worden ist, den starken Einfluß des Dispersitätsgrades der betreffenden Kolloidlösung oder vielleicht genauer der Teilchengröße auf das Ergebnis. Eine große Anzahl grobkolloider Farbstoffe sind trotz des durch ihre Ladung hervorgerufenen Wanderungssinnes nicht in bestimmte Zellen oder Plasmateile einzuführen, weil ihre Einzelpartikel zu grob sind. Diese Tatsache ist seit langem in großen Versuchsreihen für Pflanzen von RUHLAND, für Tiere von V. MOELLENDORFF ermittelt. Zum genauen Ermitteln des Faktors der feinen Verteilung bei der Lebendfärbung benötigt man Untersuchungen der Teilchengröße der Farbstoffe nicht bloß im Wasser, sondern auch in physiologischen Flüssigkeiten wie Serum u. dgl. bei normaler Körpertemperatur, weil die Temperatur die Viscosität entscheidend beeinflußt.

Die gebräuchlichen Diffusionsapparate benötigen Wochen und Monate zu genauen Bestimmungen der Diffusionsgeschwindigkeit, wobei die Temperatur solange konstant erhalten bleiben muß. FÜRTH hat uns einen Mikrodiffusionsapparat konstruiert, mittels dem sich diese Größen in Viertelstunden verläßlich bestimmen lassen. Mit diesem Apparat hat ULLMANN (1927) und — mit einem von NISTLER und GICKLHORN sehr verbesserten Apparat — NISTLER (1928) die Diffusionskonstanten der gebräuchlichen Farbstofflösungen gemessen und auf Grund der EINSTEINschen Formel daraus die Teilchengröße berechnet.

Die NISTLERsche Form des Mikrodiffusionsapparates beruht darauf, daß das Vordringen der Diffusion einer definierten Farblösung durch Vergleich mit einer ganzen Reihe von Standardlösungen mit Hilfe eines Vergleichsokulars beobachtet wird. Es zeigt sich, daß die Teilchengröße je nach Konzentration, Temperatur, Zusätzen, Viscosität eine ungemein veränderliche Größe ist. Hat man nun die Kurven der Teilchengrößen der

betreffenden negativen Farbstofflösung gemessen, die in die Nektarien eindringen und die nicht in sie eindringen, so kann man erwarten, die annähernde Teilchengröße des unbekannten negativ geladenen Glucosids oder Kohlehydrats, das in den Nektarien zur Köpfchenzelle wandert, zu erhalten.

Bei der Messung der Teilchengröße ist zu beachten, daß man nicht die wirkliche mechanische Größe der Teilchen ermitteln kann, sondern nur ihre *Wirkungs*sphäre. Das Teilchen selbst dürfte etwas kleiner sein.

Die Erfahrung zeigt, daß ein Zusammenhang zwischen Ladung und Teilchengröße nach der Richtung besteht, daß auch Teilchen besonderer Kleinheit schwer oder gar nicht in die lebenden Zellen eindringen. Es scheint ein bestimmtes Verhältnis zwischen Ladung und Teilchengröße erforderlich zu sein.

Elektromorphologie.

Als dringendste Aufgabe der mikroelektrischen Analyse erscheint uns die Ergänzung der mikroskopischen Anatomie der Pflanzen und Tiere nach ihren elektrischen Merkmalen, also Aufsuchung der positiven und negativen Zellorte, womöglich Ermittlungen der Dielektrizitätskonstante biologischer Stoffe und Gewebe. Ohne eine sichere Anatomie ist eine Physiologie nicht möglich, ohne eine verläßliche mikroskopische Elektromorphologie ruht die Elektrophysiologie auf sehr unsicherem Grunde. Wir wollen also im gegenwärtigen Stadium der Untersuchung nur annehmen, daß in den Zellen charakteristische elektrostatische Ladungen sich beobachten lassen (manchmal auch Ströme) und wir wollen diese Beobachtungen erweitern, sammeln und ordnen. Dem Nichtelektrohistologen wird es vielleicht scheinen, daß die Aufsuchung elektrischer Potentiale in lebenden Zellen auf Grund von Hypothesen geschieht und nicht einwandfrei beweisbar ist. In einigen Fällen mag dies zutreffen, im ganzen aber besitzen wir heute so viele verschiedenartige voneinander unabhängige chemische, elektrochemische, physikalische Untersuchungsmethoden, daß wir glauben, bei der Untersuchung auf sicherem Boden zu stehen. Nur ist die Arbeit, wenn man Wert darauf legt, jedes Resultat auf mehrfache Weise zu verifizieren, ein wenig mühsam — eine einzelne Gruppe kann nicht eine Mehrzahl von Organen bearbeiten —, so daß die Untersuchungsarbeit nur langsam fortschreitet.

Kein einzelner und keine Einzelgruppe ist in der Lage, eine mikroskopische Elektromorphologie allein zu schaffen. Ohne eine solche Grundlage aber scheint es uns voreilig, Hypothesen über elektrische Vorgänge in Zellen und Geweben aufzustellen. Bis jetzt besitzen wir in der Hauptsache nur *Methoden*, die mit einigen Fehlerquellen behaftet sind, die wir in den ausführlichen Veröffentlichungen eingehend erörtern. Wir wünschen, daß die Methoden in der Verbesserung, die sich durch neue praktische Experimentalarbeit ergibt, für die Probleme angewendet werden, mit denen sich die einzelnen Untersucher speziell befassen. Wir können die von uns gewünschte Elektrocytologie nicht nur deshalb nicht ausarbeiten, weil unser Laboratorium zu klein und Zeit und Mittel zu beschränkt sind, um an größere Versuchstiere heranzugehen, vor allem aber auch deshalb, weil wir geistig nicht ein so weites Gebiet genügend beherrschen können, und diese Versuche im Interesse der Ökonomie der Arbeit besser von solchen Experimentatoren ausgeführt werden, die die speziellen Kenntnisse und die speziellen Handwerksgriffe der Biologie des höheren Tieres beherrschen.

Zuschriften.

Der Herausgeber bittet, die *Zuschriften* auf einen Umfang von *höchstens* einer Druckspalte zu beschränken, bei längeren Mitteilungen muß der Verfasser mit Ablehnung oder mit Veröffentlichung nach längerer Zeit rechnen.

Für die Zuschriften hält sich der Herausgeber nicht für verantwortlich.

Über Autoracemisierung.

Wir haben gefunden, daß die von P. WALDEN[1] entdeckte Autoracemisierung des Brombernsteinsäureesters bedingt wird durch Spuren von Bromwasserstoff, die sich durch wiederholte Destillation im Hochvakuum fast völlig entfernen lassen. Die für verschiedene Lösungsmittel angegebenen Racemisierungskonstanten[2] sind demnach nicht charakteristisch für den reinen Ester, der außerordentlich stabil ist: Ein durch zweimalige Vakuumdestillation, Schütteln der Acetonlösung mit Tierkohle und nochmalige Hochvakuumdestillation gereinigter Brombernsteinsäuredimethylester zeigte bei $4^1/_2$stündigem Erhitzen in Aceton auf 52° bloß eine Drehungsabnahme von $\alpha_D = 3{,}13°$ auf $\alpha_D = 3{,}05°$, also fast keine Racemisierung.

Nicht nur HBr, sondern auch andere Bromide katalysieren, wie bereits B. HOLMBERG[1] bei der Racemisierung der Brombernsteinsäure in wäßriger Lösung beobachtet hat. Auffallend sind die gewaltigen Unterschiede der Wirksamkeit eines bestimmten Katalysators in verschiedenen Lösungsmitteln. Zur Acetonlösung des oben erwähnten Esters ($k = 0{,}00058$ bei 52°) gaben wir eine durch $AgNO_3$ nicht mehr nachweisbare Spur KBr. Die Reaktionskonstante stieg dabei auf den dreifachen Wert ($k = 0{,}0018$ bei 52°). In Methylalkohol war eine 0,5—1,0 n-Bromidlösung zum Erzielen desselben Effektes erforderlich.

Tierkohle, Silber- und Bleibromid, Bleioxyd und wasserfreies Kupfersulfat bewirken starke Hemmung. Die drei ersten Stoffe wirken offenbar durch Adsorption des Katalysators, PbO und $CuSO_4$[2] vermutlich durch chemische Bindung des HBr. Auch viele Metalle, wie Ag, Hg, Cu, Zn, nicht aber Mg hemmen.

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1416 (1898).

[2] P. WALDEN, Optische Umkehrerscheinungen. Braunschweig 1919, S. 180.

[1] J. pr. Chem. [2] **88**, 553 (1913).

[2] F. EPHRAIM und A. SCHÄRER, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2161 (1928).

Nicht nur Bromide, sondern auch Chloride und Jodide besitzen in Acetonlösung racemisierende Wirkung. Unter den Bromiden nimmt das des Zinks eine Sonderstellung ein. Während HBr, Alkali- und Erdalkalibromide in äquimolarer Lösung annähernd gleiche Racemisierungsgeschwindigkeiten bewirken (in CH_3OH), ist $ZnBr_2$ nicht nur fast unwirksam, sondern es hemmt sogar die Racemisierung durch andere Bromide.

Die Feststellung, daß eine sog. Autoracemisierung in Wirklichkeit eine katalytische Racemisierung darstellt, wobei der Katalysator bisher wegen seiner äußerst geringen Konzentration der Beobachtung entging, scheint von allgemeinerer Bedeutung zu sein.

Eine Lösung von (+)-Mononitro-diphensäure in Cyclohexanon racemisierte sich bei 60° im Glasgefäß mit $k = 0{,}0038$, im Polarisationsrohr aus Quarz mit nur $k = 0{,}00077$. Hier wirken offenbar Spuren von Alkali katalytisch.

Zürich, Labor. für allgem. u. analyt. Chemie der Eidg. Techn. Hochschule, den 7. Januar 1929.

Richard Kuhn und Theodor Wagner-Jauregg.

Zur Entstehung des Chlorophylls und dessen Beziehung zum Blutfarbstoff.

In den gelblichen Blättern im Dunkeln kultivierter Pflanzen befindet sich in kleinen Mengen ein grüner, rot fluorescierender Farbstoff, das bislang fast nur spektroskopisch untersuchte Protochlorophyll. Dieses findet sich auch in den Kürbissamenhäuten, woraus ich ihn präparativ herstellte. Der Farbstoff zeigt enge Verwandtschaft mit dem Chlorophyll, da mit Säure wie beim Chlorophyll Magnesium abgespalten und durch die Grignardreaktion wieder eingeführt werden konnte. Das Grignardprodukt ist spektral mit Protochlorophyll identisch, während das magnesiumfreie Derivat, ein prachtvoll roter Farbstoff, Absorptionsbanden zeigt, die sich als nahezu identisch mit denen des Phylloerythrins (= Bilipurpurin) erwiesen, ein Farbstoff, der in der Galle grüngefütterter Tiere vorkommt. Es wurden daher größere Mengen des Phylloerythrins hergestellt, das nach Einführung von Magnesium in grünen, mit Protochlorophyll spektral nahezu identischen Farbstoff überging. Es gelang ferner, in dem noch wenig bekannten Phylloerythrin eine oder mehrere Carboxylgruppen freizulegen, die in der Ausgangssubstanz wohl in lacton- oder lactamartiger Bindung vorhanden sind.

Die Beziehungen des Chlorophylls zum Protochlorophyll sind folgende: Durch Reduktion in saurer Lösung konnte ich aus den magnesiumfreien Derivaten (Phäophytinen) von Chlorophyll a und auch von b, ebenso aus ihren allomerisierten Zuständen und aus Chlorinen das magnesiumfreie Protochlorophyllderivat größtenteils in guter Ausbeute herstellen, ohne daß die Estergruppen bei den Phäophytinen dabei abgespalten worden wären. Verseifung der noch veresterten Reduktionsprodukte und des magnesiumfreien Protochlorophyllderivats ergab Carbonsäuren, die in Methylester umgewandelt wurden. Die freien Säuren und ihre Ester zeigten insgesamt dasselbe Absorptionsspektrum, das überdies mit dem des aufgespaltenen Phylloerythrins übereinstimmt, und sind darin grundsätzlich mit den Blutporphyrinen identisch. Durch Belichtung, also wohl auf dem Weg einer durch ihre Fluorescenz begünstigten Photooxydation, lassen sich die Carbonsäuren in grüne Körper überführen.

Demnach kann mittels einfacher Reduktion die Brücke vom Blattfarbstoff zum Blutfarbstoff geschlagen werden, was bei den von Willstätter und H. Fischer angewandten, stärker eingreifenden Abbaumethoden (Alkalieinwirkung und hohe Temperatur) nicht gelingt. Ferner ergibt sich, daß die Phylloerythrinbildung im Tierkörper aus Chlorophyll einen Reduktionsprozeß in sich begreift und daß die letzte Stufe der Chlorophyllbildung in der Pflanze einen Photooxydationsprozeß darstellt. Damit dürfte auch die wichtige Rolle des Eisens bei der Chlorophyllbildung im Sinne einer Oxydationskatalyse der Erklärung zugänglich werden, nachdem ich früher (vgl. Naturwiss. 44, 382 [1926]) gezeigt habe, daß kleinste Eisenmengen die photooxydative Wirkung fluorescierender Farbstoffe, auch die des Chlorophylls, stark beschleunigen.

Die ausführliche Arbeit, an der Herr Dr. W. Kiessling beteiligt ist, erscheint demnächst an anderer Stelle.

Erlangen, Botanisches Institut, den 12. Januar 1929.

Kurt Noack.

Über die Wirkung kleinster Thyroxindosen auf den Gasstoffwechsel von Wirbellosen.

Durch zahlreiche frühere Untersuchungen ist erwiesen, daß sich Wachstum, Entwicklung und Fortpflanzung der Insekten gegenüber der Verabreichung von Schilddrüsenhormon vollkommen refraktär verhalten. Zuletzt konnte v. Dobkiewicz[1] am hiesigen Institut Speckkäfer (Dermestes Frischii) über 13 Generationen hindurch bei ausschließlicher Ernährung mit Schilddrüse züchten, ohne daß sich gegenüber den normal gefütterten Kontrolltieren irgendwelche morphologisch faßbaren Veränderungen ergeben hätten. Bei dieser Sachlage, die in schärfstem Gegensatz zu den Beobachtungen an Wirbeltieren stehen, erschien es von prinzipieller Bedeutung, auch das Verhalten des Gasstoffwechsels von Wirbellosen gegenüber der Einwirkung von Schilddrüsenhormon zu ergründen, zumal die Steigerung des Grundstoffwechsels bei Wirbeltieren ein Kardinalsymptom der Thyroxinwirkung darstellt. Wir haben daher im Rahmen unserer Untersuchungen über die Wirkung von Säugetierhormonen auf Wirbellose auch den Einfluß von Thyroxin auf den Sauerstoffverbrauch von Schmetterlingspuppen studiert und dabei bemerkenswerte Ergebnisse erhalten. Wir arbeiteten mit Mikrorespirometern nach Krogh unter gleichzeitiger Kohlensäureabsorption. Als Versuchsobjekte dienten vorzugsweise Winterpuppen von Papilio podalirius (Gewicht ca. 600—1000 mg), die sich ständig in einem Thermostaten bei 12,00° befanden und denen in einem Raum gleicher Temperatur jeweils 50 bzw. 25 mm^3 verschieden konzentrierter Thyroxinlösungen injiziert wurden. Wir gaben zuerst 50 mm^3 einer Lösung von 1 mg synthetischem Thyroxin der Fa. Hoffmann-La Roche mit einer Spur Natronlauge gelöst, in 500 mm^3 1 proz. NaCl-Lösung, welch letztere wir nach der Mikromethode von G. Barger als isotonisch mit der Lymphe der Tiere festgestellt hatten. Später wurden 25 mm^3 einer an Thyroxin doppelt so konzentrierten Lösung (1 : 250) angewendet. Es ergab sich eine während der weiteren Beobachtungsdauer (8—14 Tage) anhaltende durchschnittliche Steigerung des Sauerstoffverbrauches um ein Drittel bis zur Hälfte (ca. 30—50%). Parallelversuche überzeugten uns von der Wirkungslosigkeit des bloßen Anstiches bzw. von der viel geringeren Wirkung der Injektion reiner NaCl-Lösung. Auch 25 mm^3 einer Thyroxinlösung 1 : 1000 ohne NaCl-Zusatz brachte die gleiche Steigerung um ca. 50% hervor.

Das Bild änderte sich vollständig, als wir zu noch

[1] Dobkiewicz, L. von, Arch. Entw.mechan. 114, 458—499 (1928).

verdünnteren Lösungen, gleichfalls ohne NaCl-Zusatz übergingen. Bei Lösungen 1 : 10^4, 1 : 10^5 und 1 : 10^6, die durch schrittweises Verdünnen aus einer konzentrierten Stammlösung hergestellt wurden, blieb der Sauerstoffverbrauch zunächst während der ersten Tage nach der Injektion ziemlich unverändert, dann aber trat am 4. oder 5. Tage ganz plötzlich ein sprunghaftes Anwachsen des Sauerstoffverbrauches bis auf das 10fache, in einigen Fällen bis auf das 30 und 40fache des gewöhnlichen Wertes (also 3—4000%) ein, blieb 1—2 Tage auf dieser enormen Höhe, um dann wieder ganz rasch im Verlauf der nächsten 1—2 Tage auf oder meist weit unter den normalen Wert herabzusinken. Für unsere letzten Versuche verwendeten wir Lösungen der Konzentration 1 : 10^7, 1 : 10^8 und 1 : 10^9. Auch bei diesen sehr viel stärkeren Verdünnungen zeigte sich die gleiche Wirkung, wie eben beschrieben, nur dauerte es bis zum Einsetzen der sprunghaften Steigerung ein paar Tage länger (Beginn am 7. bis 10. Tag). Auch hier trat dann das plötzliche Emporschnellen bis auf den 30- und 40fachen Wert des normalen ein, dem nach 1—2 Tagen der jähe Abfall folgte. Wenn man bedenkt, daß bei der verdünntesten Lösung ein Tier von 800 mg Gewicht $2 \cdot 10^{-11}$ g Thyroxin (also 20 Billionstel Gramm) erhielt, so ist diese außerordentlich starke Wirkung, die sich ganz exakt messen ließ und durchaus reproduzierbar war, ein neuer überzeugender Beweis einerseits für die Kleinheit der Hormondosen, auf die der lebende Organismus anspricht, ja noch heftig reagiert, andererseits für die von den Vertretern der Homöopathie seit langem verfochtene Anschauung, daß große Dosen unter Umständen sehr viel weniger wirksam sind als extrem kleine, die letzteren aber ihre volle Wirksamkeit manchmal erst nach mehreren Tagen entfalten.

Es ergibt sich also, daß auch der Organismus von Wirbellosen die Verabreichung von Thyroxin mit einer charakteristischen Steigerung seines Gasstoffwechsels beantwortet. Um so auffallender ist die Wirkungslosigkeit in morphogenetischer Beziehung. Auch die vorliegenden Versuche boten, so weit wir es bisher beurteilen können, trotz der enormen, allerdings rasch vorübergehenden Steigerung des Gasstoffwechsels keinen Anhaltspunkt für eine Beeinflussung der Entwicklungsgeschwindigkeit der Tiere, wenigstens nicht im Sinne einer wesentlichen Verkürzung ihrer Metamorphose. Die Versuche sprechen dafür, daß die Beeinflussung des Gasstoffwechsels die primäre Wirkung des Schilddrüsenhormones darstellt, während seine morphogenetische Wirkung von dem Mitspiel einer Reihe anderer Faktoren abhängt, die dem Organismus der Arthropoden fehlen.

Die Versuche werden fortgesetzt. Die bisherigen Ergebnisse werden demnächst im Archiv für Entwicklungsmechanik ausführlich veröffentlicht werden.

München, Anatomische Anstalt, Abteilung für experimentelle Biologie, den 6. Januar 1929.

B. Romeis und J. Wüst.

Besprechungen.

EASTON, C., **Les hivers dans l'Europe occidentale.** Leyde: E. J. Brill 1928. 210 S. 16×25 cm.

Ein sehr wertvoller Beitrag zur Witterungsgeschichte von Europa, über die nur wenig größere zusammenfassende Arbeiten vorhanden sind. Das Werk zerfällt in zwei Teile. Im ersten (S. 1—33) werden die Winter der neueren Zeit, aus der Thermometerablesungen vorliegen, behandelt, im zweiten (S. 34—187) die früheren, rückwärts bis zum Jahre 396 v. Chr. Geburt. Es war also ein sehr umfangreiches Material zu bewältigen. Der neuere Abschnitt beschränkt sich im wesentlichen auf die Klimaprovinz Westeuropa, eine langgestreckte Ellipse (S. 7) zwischen Bremen und Toulouse, die hauptsächlich Frankreich, Belgien und Holland sowie einen Teil von Westdeutschland und die Südostecke von England umfaßt. Aus diesem Gebiet liegen mehrere gute Beobachtungsreihen von langer Dauer vor.

Zum Zweck der Klassifikation der Winter bezüglich ihrer Strenge oder Milde sucht der Verfasser einen Temperaturkoeffizienten abzuleiten, der die Wintertemperatur am besten charakterisiert. Er benutzt dazu die Monatsmittel der Temperatur, die Zahl der Frosttage, der Eistage und der sehr kalten Tage (— 10° C) sowie das Mittel der drei tiefsten Minima. Ohne mehrfache Interpolationen bei einzelnen Stationen geht es nicht ab, aber es gelingt doch aus den Angaben der neun Stationen Bremen, De Bilt, Uccle, Paris, Greenwich, Angers, Toulouse, Lyon, Straßburg für das genannte Gebiet Westeuropas einen Temperaturkoeffizienten für die einzelnen Jahre von 1852—1916 zu berechnen.

Der zweite Teil ist durch das beigegebene „Registre historique" (S. 34—165), das in dieser Vollständigkeit noch nicht veröffentlicht worden ist, besonders wertvoll. Es stützt sich auf die Angaben zahlreicher Chroniken, Annalen, Geschichtsbücher usw. und wird auch anderen Fachkreisen, z. B. Historikern, willkommen sein. Die auf den Seiten 168—187 gegebene Bibliographie der Quellenwerke legt Zeugnis ab von dem Bemühen des Verfassers nach Vollständigkeit. Es sei mir gestattet, noch einige nicht erwähnte Schriften hier zu nennen. Da wäre in erster Linie anzuführen die zuerst in England entstandene Literatur der „Frost Fairs", d. h. der auf dem Eise der gefrorenen Flüsse abgehaltenen Jahrmärkte und Feste. Abgesehen von zahlreichen Einzelschriften und Flugblättern, die zum Teil auf dem Eise selbst gedruckt sind, gibt es zusammenfassende Darstellungen: Frostiana (Anonym 1812), E. Walford (1886), W. Andrews (1887). Auf der Schelde bei Antwerpen wurden in strengen Wintern ebensolche Eisfeste gefeiert, wie ja der als Frontispiece dem Werke beigegebene Holzschnitt zeigt (Winter 1564/65). Weniger bekannt dürfte sein, daß sie auch auf dem Arno bei Florenz bisweilen stattfanden; so z. B. im Dezember 1604, wie eine gleichzeitige „Relazione" beweist. Easton bemerkt bei 1604 nur „Hiver doux en Alsace".

Von sonstigen Quellenwerken vermisse ich die Witterungschronik für die Mark Brandenburg von Gronau (1794), die „Elementarereignisse im Gebiete Deutschlands" von J. Weiss (1—900, 1914), die „Chronique de Froid en Normandie" von Sauvage (1892), die „Chronik der elementaren Ereignisse" in Curschmanns Hungersnöte im Mittelalter (1900) und einige andere kleinere Schriften.

Als besonders strenge Winter der letzten Jahrhunderte ergeben sich die von 1608, 1621, 1658, 1709, 1740, 1784, 1789, 1795, 1830. Untersuchungen über ihre Periodizität, mit denen der Verfasser diese Studien vor zwei Jahrzehnten begonnen hatte, werden nicht angestellt. G. Hellmann, Berlin.

HIRSZFELD, LUDWIG, **Konstitutionsserologie und Blutgruppenforschung.** Berlin: Julius Springer 1928. IV, 235 S. und 12 Abbild. 17×25 cm. Preis RM 18.—.

Der Hauptteil der vorliegenden Monographie ist der Blutgruppenforschung gewidmet. Bekanntlich hat vor etwa 30 Jahren Landsteiner erkannt, daß man

nach dem wechselseitigen Verhalten von Blutserum zu Blutkörperchen zweier Individuen alle Menschen in vier Gruppen einordnen kann. Diese zunächst wenig belangreich erscheinende Beobachtung hat im Laufe der Zeit eine außerordentlich große und vielseitige Bedeutung gewonnen, und zwar in erster Linie durch die Auswertungen, die HIRSZFELD ihr gegeben hat. Er hat zusammen mit v. DUNGERN festgestellt, daß die Blutgruppenzugehörigkeit nach den MENDELschen Regeln vererbt wird, also genotypisch bedingt ist. Später hat er gezeigt, wie die Bestimmung der Blutgruppe als leicht erkennbares Merkmal des Genotypus für die Rassenforschung wertvolles Material liefern kann. Endlich hat er als erster die Frage der Beziehungen zwischen Blutgruppe und pathologischen Zuständen aufgeworfen und damit der Konstitutionspathologie neue Forschungsmöglichkeiten gewiesen. Von den hierbei gewonnenen Ergebnissen über die Verknüpfung von Blutgruppe und Immunität ausgehend, hat HIRSZFELD versucht, auch die Immunitätsvorgänge auf konstitutionelle Basis zurückzuführen und in der hiermit geschaffenen Konstitutionsserologie ein ganz neues Forschungsgebiet eröffnet. Seine Arbeiten haben die Anregung zu einer ausgedehnten Forschertätigkeit auf erbbiologischem, anthropologischem und konstitutionspathologischem Gebiete gegeben. HIRSZFELD hat selbst bereits vor zwei Jahren in dieser Zeitschrift über einen Teil dieser Fragen berichtet. In dem vorliegenden Buche, das die erweiterte Fassung einer in den „Ergebnissen der Hygiene" erschienenen Monographie darstellt, hat er das gesamte in der umfangreichen Literatur niedergelegte Material gesammelt und kritisch gesichtet. Auf seine Stellungnahme zu den einzelnen strittigen Fragen kann hier nicht eingegangen werden. Sie ist vorbildlich objektiv und wird auch dem gegnerischen Standpunkt gerecht. Indem er das in vielen, zum Teil schwer zugänglichen Arbeiten zerstreute Material zusammengetragen hat, erleichtert er dem Erbbiologen wie dem Anthropologen, dem Pathologen wie dem Immunitätsforscher die weitere Arbeit ganz wesentlich. Zudem wird auch sein gedankenreicher Versuch einer Konstitutionsserologie zweifellos wieder die Anregung zu neuer Forschungstätigkeit geben. KURT MEYER, Berlin.

MOELLER, J., **Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel aus dem Pflanzenreiche.** Dritte neubearbeitete Auflage von C. GRIEBEL. Berlin: Julius Springer 1928. X, 529 S. und 776 Textabbild. 16×25 cm. Preis geb. RM 45.—.

Während meiner Tätigkeit im Unterricht für Nahrungsmittelchemiker an der Technischen Hochschule und in Pharmakognosie an der Universität, nicht zuletzt auch als Gutachter in der Praxis, habe ich Gelegenheit gehabt, das klassische Werk MOELLERS im einzelnen kennen und schätzen zu lernen.

Wenn in den Jahren der Kriegs- und Nachkriegszeit „der MOELLER" zur Beantwortung mancher Fragen nicht mehr ausreichte, so lag das an dem immerhin etwas verwunderlichen Umstande, daß seine letzte Auflage aus dem Jahre 1905 datierte. Der Zuwachs an neuartigem Untersuchungsmaterial, man denke dabei nur an die mannigfachen Kriegsersatzstoffe, Streckmittel und Falsifikate, war binnen kurzem enorm angeschwollen; die wissenschaftlichen Berichte über diese Dinge lagen jedoch in der Literatur allenthalben zerstreut. Es war deshalb ein recht glücklicher Gedanke des Verlages, das MOELLERsche Werk in neuer Auflage an die Öffentlichkeit zu bringen und sich die Mitwirkung eines Herausgebers zu sichern, dessen Name volle Bürgschaft für ein gutes Gelingen verhieß.

So liegt heute das Buch in neuem Gewande, dem heutigen Stande der Forschung angepaßt, aber unter Wahrung der von MOELLER geschaffenen soliden Grundlagen, vor. Waren die Textbilder, namentlich die lebendigen Zeichnungen von A. L. WINTON, der letzten Auflage schon eine besondere Zierde, so zeigt die Neuauflage eine sehr erhebliche Vermehrung an charakteristischen Abbildungen, sowohl anatomischer als auch morphologischer, zum Teil nach sorgfältiger Auswahl aus anderen Autoren, zum Teil nach sehr klaren Zeichnungen GRIEBELS. Was aber dem Bildschmuck eine besondere Note verleiht, ist die allgemeinere Einführung des Mikrophotogramms nach vortrefflichen Originalen GRIEBELS; es ist dabei auch zum ersten Male in einem derartigen Werke stärkerer Gebrauch von Aufnahmen gemacht worden, die mit Hilfe des polarisierten Lichtes Krystalleinschlüsse in den Geweben leuchtend hervorheben. Sehr instruktiv sind daneben gebleichte Blattstücke mit kennzeichnenden Einschlüssen, bei mittleren Vergrößerungen aufgenommen. Völlig neu eingeführt sind die für die Gegenwart besonders wichtigen Diagnosen zahlreicher Wildfrüchte, von Gemüsen und Küchenkräutern. Die dem Untersucher häufiger begegnenden Bakterien und Hefen sind jetzt berücksichtigt worden, desgleichen die Prüfung von Pilzpräserven. Sehr vollständige Literaturlisten aus den letzten drei Jahrzehnten sind den einzelnen größeren Abschnitten angefügt.

Der neue „MOELLER-GRIEBEL", speziell für den Praktiker bestimmt, wird auch dem rein wissenschaftlich arbeitenden Biologen, namentlich dem Botaniker, ein sehr willkommenes Nachschlagewerk sein.

A. v. LINGELSHEIM, Breslau.

POTONIÉ, R., **Allgemeine Petrographie der „Ölschiefer" und ihrer Verwandten mit Ausblicken auf die Erdölentstehung.** Berlin: Gebr. Borntraeger 1928. 173 S. und 27 Abbild. 16×25 cm. Preis RM 12.—.

Die bituminösen Schiefer, oft kurz, aber nicht ganz exakt als Ölschiefer bezeichnet, werden vielfach ganz allgemein als Muttergesteine des Erdöls betrachtet, aus denen das Erdöl in andere, poröse Gesteine hinausgewandert ist. Die Bildungsweise dieser Gesteine ist noch vielfach durchaus unklar. An Hand einer reichen Literatur versucht Verf. zunächst den Charakter der organischen Substanz in den „Ölschiefern" zu definieren und bezeichnet die Ausgangssubstanz, die noch keine chemischen Veränderungen erlitten hat, als Protobitumen; zu unterscheiden ist zwischen widerstandsfähigem Stabilprotobitumen (Ausgangssubstanz — Cutin, Superin, Harz) und wandlungsfähigem Labilprotobitumen (Ausgangssubstanz — tierische und pflanzliche Fette, Öle und Eiweißstoffe). Nach den weiteren chemischen Veränderungen lassen sich noch Unterabteilungen unterscheiden.

Petrographisch beschreibend erkennt man einen mikroskopisch homogenen und einen heterogenen Typus. Der letztere ist entweder primär oder sekundär. Im ersten Falle ist das Bitumen entweder nach der Feinschichtung verteilt oder zeigt wohlumgrenzte Bestandteile von Stabilprotobitumen. Bei dem sekundären Typus kann man eine Anhäufung durch Gerinnung, durch Verdrängung bei Krystallisation des Gesteins oder durch Ansammlung auf Spalten (Ausheilungstypus) unterscheiden. Diese petrographischen Typen werden im einzelnen an Hand von Präparaten besprochen.

Die nachfolgenden Erörterungen mehr allgemeiner Art zeigen, daß die petrographische Untersuchung über die Herkunft der Protobitumina verhältnismäßig wenig auszusagen vermag. Verf. neigt fernerhin zu der Ansicht, daß das Petroleum größerer Lagerstätten

nicht auf ein Auswandern der flüssigen oder flüchtigen Bestandteile des Bitumens der Ölschiefer zurückgeht, sondern daß in den meist grobporösen Gesteinen, in denen das Erdöl vorzukommen pflegt, von vornherein eine abweichende Umwandlung der organischen Ausgangssubstanz stattgefunden hat. Die Erdöllagerstätten wären demnach primär, nicht durch Wanderung (Migration) sekundär, entstanden. Diese Ansicht wird von einer Reihe russischer Erdölgeologen neuerdings aus geologischen Gründen auch vertreten, ist aber noch keineswegs allgemein angenommen. Gerade die reichhaltige, vom Verf. angeführte Literatur zeigt, wie stark hier noch die Ansichten auseinandergehen.

S. von Bubnoff, Breslau.

FREBOLD, GEORG, **Über die Bildung der Alaunschiefer und die Entstehung der Kieslagerstätten Meggen und Rammelsberg.** (Abhdlg. zur prakt. Geologie und Bergwirtschaftslehre, herausgegeben von Prof. Berg, Berlin, Bd. 13.) Halle a. S.: W. Knapp, 1927. 119 S., 47 Abbild. und 2 Taf. 16×24 cm. Preis RM 8,60.

Bei den 3 wirtschaftlich wichtigsten Kieslagerstätten Deutschlands — dem Kupferschiefer i. a., Meggen a. d. Lenne und Rammelsberg bei Goslar — wird immer noch über die Entstehungsart diskutiert. Am meisten anerkannt ist gegenwärtig die syngenetische sedimentäre Bildung infolge Niederschlags zugeführter Erzlösungen durch Schwefelwasserstoff am Meeresboden. Nachdem der Autor einige Typen von Alaun- (bzw. Pyrit-) Schiefern erörtert hat, wird das Schwefelkieslager von Meggen beschrieben, wodurch die Eigentümlichkeiten des nachfolgend behandelten Erzlagers des Rammelsberges (III., Hauptteil des Buches) besonders hervortreten. „Jeder, der das Rammelsberger Lager wirklich kennt, wird zugeben müssen, daß der Rammelsberg gleich einer Sphinx einer restlosen Deutung heute noch spottet. Ich selbst bin heute der Meinung, daß der Rammelsberg ein metamorph stark verändertes Erzvorkommen ist. Ich bin mir bewußt, daß das nur eine Hypothese ist. Aber ich kann mich des Eindruckes nicht erwehren, daß sie auch eine Arbeitshypothese ist, mit Hilfe deren doch einmal die Genesis geklärt werden kann." Man muß den angekündigten weiteren Untersuchungen des gewissenhaften und gründlichen Beobachters mit Spannung entgegensehen.

J. L. Wilser, Freiburg i. B.

WAIBEL, L., **Vom Urwald zur Wüste. Natur- und Lebensbilder aus Westafrika.** 2. Aufl. Breslau: Ferdinand Hirt 1928. 206 S. u. 21 Abb. Preis geb. RM 6.—.

Das Buch, dessen erste Auflage 1921 unter dem Titel „Urwald, Veld, Wüste" erschienen ist, ist an sich für einen weiteren Leserkreis bestimmt. Waibel hat noch vor dem Kriege weite Räume Afrikas kennengelernt, weilte bei Kriegsausbruch zusammen mit Jaeger in Deutsch-Südwestafrika und nahm an den Kämpfen dort teil. Nach Beendigung des südwestafrikanischen Feldzuges konnte er seine Reisen und Forschungen, wenn auch als Kriegsgefangener etwas behindert, fortsetzen. Mit dem vorliegenden Buch wollte er zunächst das, was er „im Schatten grüner Wälder, auf sonnendurchglühter Savanne, auf freier Steppe, in einsam stiller Wüste von deutschen Tropen gesehen, gedacht und erlebt hat, in einer Reihe von einzelnen, in sich abgeschlossenen Bildern darstellen", um zunächst den kolonialen Gedanken in der Heimat fördern und dann geographische Bildung und Weltkenntnis im deutschen Volke verbreiten zu helfen.

Die Ergebnisse seiner wissenschaftlichen Forschungen hat Waibel nicht in dieses Buch verarbeitet, sondern in verschiedentlichen speziellen Veröffentlichungen dargelegt. Trotzdem ist auch dieses für den Laien geschriebene Buch für den Fachwissenschaftler von Wert. Gerade heute, wo man dem Landschaftsbilde erhöhte Aufmerksamkeit schenkt, ist der Geograph dankbar für derartige Bücher, selbst wenn in ihnen die analytische wissenschaftliche Untersuchung gegenüber dem subjektiven Eindruck zurücktritt. Wer über tropische oder subtropische Gebiete der Erde mit landschaftskundlicher Fragestellung arbeitet, wird in dem Buche Waibels viele Anregung finden. Wir haben nicht viele unmittelbar aus der Beobachtung geschriebene Bücher dieser Art.

Hans Mortensen, Göttingen.

Astronomische Mitteilungen.

Das Zentrum der Milchstraße. Das Studium der Verteilung der kugelförmigen Sternhaufen, deren System auf das engste mit dem Milchstraßensystem verbunden ist, hat vor einigen Jahren Shapley zu neuen Anschauungen über Form, Lage und Ausdehnung dieses Systems geführt. Danach haben wir es mit einem stark abgeplatteten, zur Ebene der Milchstraße symmetrisch liegenden System zu tun, dessen größter Durchmesser in der Ebene der Milchstraße 200—300000 Lichtjahre beträgt. Die Erde liegt in der Ebene der Milchstraße, jedoch stark exzentrisch, das Zentrum der Milchstraße erscheint in der galaktischen Länge 327°, also etwa an der Stelle des Himmels, wo die Sternbilder Sagittarius, Scorpius und Ophiuchus zusammenstoßen. Wie verhalten sich nun die Ausmaße und die Struktur der Milchstraße selbst, dieses Gebildes aus Einzelsternen, Sterngruppen, Sternhaufen, Sternwolken und Nebelmassen, zu dem System der Kugelhaufen?

Die bisher angewandten Methoden, aus Bewegungen und Abzählungen der sonnennahen Sterne Aufschluß über den Bau der gesamten Milchstraße zu erhalten, müssen bei der ungeheuren Entfernung — schon das Zentrum der Milchstraße ist viele Zehntausende von Lichtjahren von uns entfernt — versagen. Die Bestimmung der Sterndistanzen auf solche Entfernung ist mehr und mehr ein Problem der Photometrie geworden. Vor allem bieten die veränderlichen Sterne ein aussichtsreiches Mittel, der Lösung des Problems näher zu kommen. Denn schon jetzt lassen sich ziemlich gesicherte Angaben über die absolute Helligkeit gewisser Klassen von Veränderlichen machen, insbesondere der δ Cephei-Sterne, der Sternhaufenveränderlichen (RR Lyrae-Sterne) und der Veränderlichen vom Miratypus. Es ist also in erster Linie nötig, möglichst viel Beobachtungsmaterial über die schwachen Veränderlichen zu sammeln. Zu diesem Zwecke ist unter Shapleys Leitung auf der Harvard-Sternwarte vor einigen Jahren ein umfangreiches Beobachtungsprogramm, hauptsächlich für photometrische und spektrographische Arbeiten aufgestellt worden, über dessen erste Ergebnisse Shapley jetzt berichtet[1].

Neu entdeckt wurden 1360 Veränderliche, von denen mehr als zwei Drittel schwächer als 14. Größe sind. Zum Vergleich sei bemerkt, daß die Gesamtzahl aller bisher bekannten sicheren Veränderlichen nur wenig mehr als 3000 beträgt, sofern man von den Ansammlungen in Sternhaufen, Spiralnebeln und den Magellan-

[1] Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 14, 825 (1928).

schen Wolken absieht. Auf einem einzigen systematisch erforschten Feld von 70 Quadratgrad nahe beim galaktischen Zentrum wurden zu den 72 bisher bekannten 380 neue Veränderliche gefunden. Von diesen sind 78 vom RR Lyrae-Typus, deren mittlere Helligkeiten in ganz eigentümlicher Weise verteilt sind. Vierzehn haben die mittlere Helligkeit zwischen der 14,1. und 14,8. Größe, mit größter Anhäufung bei 14,4, dann findet sich bei 14,9 und 15,0 kein einziger und die übrigen 64 liegen zwischen 15,1 und 16,2 mit größter Anhäufung bei 15,7 und symmetrischer Verteilung um diesen Mittelwert. Nun wissen wir, daß die absolute Helligkeit aller RR Lyrae-Sterne nahe gleich und zwar von der nullten Größe ist. Man kann also aus diesen Zahlen unmittelbar ablesen, daß wir hier ein deutlich begrenztes Sternsystem vor uns haben, dem die 64 schwächeren Veränderlichen angehören. Dies Sternsystem spricht SHAPLEY als den Kern des Milchstraßensystems an. Die 14 helleren Veränderlichen liegen *vor* der Wolke und sind 21000—30000 Lichtjahre von uns entfernt. Die Entfernung der Mitte des Milchstraßenkerns beträgt 47000 Lichtjahre mit einer Unsicherheit von schwerlich mehr als 10%, der Durchmesser des Kerns beträgt 25000 Lichtjahre. Der Mittelpunkt fällt also nach Richtung und Entfernung sehr nahe mit dem Mittelpunkt des Systems der kugelförmigen Sternhaufen zusammen. —

Noch von einer ganz anderen Seite her hat man sich in neuester Zeit mit dem Milchstraßenzentrum beschäftigt, nämlich durch eine neue Deutung gewisser Sternbewegungen. Die Durchschnittsgeschwindigkeiten der kugelförmigen Sternhaufen und der Veränderlichen vom RR Lyrae-Typus sind beträchtlich größer als die der Sterne in der Nachbarschaft der Sonne. Beide Gruppen sind symmetrisch zur Milchstraße angeordnet, man wird also folgern, daß auch sie in irgend einer Weise miteinander verknüpft sind. LINDBLAD hat nun die Hypothese aufgestellt, daß das große Milchstraßensystem aus mehreren Untersystemen besteht, die alle die gleiche Symmetrieachse haben, und von denen jedes für sich im dynamischen Gleichgewicht sich befindet. Die einzelnen Untersysteme rotieren um diese gemeinsame Achse, aber jedes mit verschiedener Geschwindigkeit. Das System der Kugelhaufen ist ein solches Untersystem, das System der hellen Sterne bildet einen Teil eines anderen Untersystems. Mit der LINDBLADschen Hypothese stimmt die Tatsache gut überein, daß die Durchschnittsrichtung der systematischen Bewegung der schnellbewegten Sterne senkrecht zur Richtung nach dem Zentrum des Kugelhaufensystems (galaktische Länge 325°) geht.

Die erste eingehende Prüfung dieser Hypothese auf Grund des vorhandenen Beobachtungsmaterials verdanken wir OORT[1]. Er untersuchte die *Radialgeschwindigkeiten* einzelner nach physikalischen Eigenschaften zusammengehöriger Sterngruppen und fand die theoretisch berechnete Rotation der Milchstraße bestätigt. Die Geschwindigkeit, die proportional der Entfernung zunimmt, ergab sich zu 0,95 km/sec in einer Entfernung von 100 Lichtjahren. Bei einzelnen Gruppen, bei denen reichhaltigeres Beobachtungsmaterial zur Verfügung stand, bestimmte er auch die Richtung nach dem Milchstraßenzentrum neu und fand in schöner Übereinstimmung mit dem Zentrum des Systems der Kugelhaufen im Mittel die galaktische Länge 324°.

Eine Untersuchung der *Eigenbewegungen* zur Bestimmung der Rotation der Milchstraße ist dann von SCHILT ausgeführt worden[1]. Er wählte hierzu die Sternkataloge von GYLLENBERG (Sterne zwischen 35° und 40° nördlicher Deklination) und PRAGER (zwischen 31° und 40°), die ein großes Material an homogenen Eigenbewegungen bieten. Beide Kataloge zeigten den gesuchten Effekt deutlich, der von GYLLENBERG ergab die Geschwindigkeit in 100 Lichtjahren Entfernung zu 1,54 km/sec, die Richtung nach dem Rotationszentrum 340°, der Katalog von PRAGER lieferte für diese beiden Werte 1,18 km/sec und 337°. Eine in neuester Zeit hinzugefügte Untersuchung des Boss-Kataloges ergab 1,16 km/sec und 351°. Die galaktische Länge des Rotationszentrums der Milchstraße, wie sie sich aus den Eigenbewegungen ergibt, ist also rund 20° größer, als die aus den Radialgeschwindigkeiten und aus der Verteilung der Kugelhaufen errechnete. Die systematischen Fehler, die die Eigenbewegungen aller unserer Sternkataloge heute noch aufweisen, und die zur Zeit kaum völlig zu eliminieren sind, mögen die Ursache dieser auffälligen Abweichungen bilden, wie umgekehrt die Berücksichtigung des Einflusses der Rotation der Milchstraße bei der Herleitung von Eigenbewegungen eine Fehlerquelle verstopft, die sich bisher bei der Bestimmung des Apex der Sonnenbewegung störend bemerkbar gemacht hat. HINS hat das bei seinem neuen Katalog von Sternen zwischen 55° und 60° Deklination deutlich nachweisen können.[2]

Aber noch eine andere Ursache für die verschiedenen Werte der galaktischen Längen des Milchstraßenzentrums ist denkbar. Bei den Eigenbewegungen sind in überwiegender Mehrzahl Sterne von spätem Spektraltyp benutzt worden, bei den Radialgeschwindigkeiten vorwiegend frühe Typen. Nun ergeben sich auch bei den Radialgeschwindigkeiten Unterschiede nach dem Spektraltypus, die in demselben Sinne abweichen: Oe5-Sterne 308°, B-Sterne 322°, A- bis G-Sterne 341°. Es muß weiterer Forschung vorbehalten bleiben zu entscheiden, ob das Zentrum der Sterne vom späteren Spektraltypus tatsächlich in größerer galaktischer Länge liegt. R. PRAGER.

Further Note on Shallow Absorption Bands in Stellar Spectra (H. SHAPLEY, Harvard Obs. Bulletin Nr. 862). Im vorigen Jahrgang dieser Zeitschrift 16, 596 (1928) wurde über eine Arbeit von SHAPLEY über das Auftreten von Cyanbanden in den Spektren von heißen Sternen berichtet. Diese sollten nach SHAPLEY durch den Aufsturz von Meteoren, die in der Nähe der Sterne bereits teilweise verdampfen und so das Absorptionsspektrum erzeugen, hervorgerufen werden. Jetzt zieht SHAPLEY seine damalige Vermutung zurück. Es zeigt sich nämlich, daß diese Absorption wahrscheinlich nicht im Stern selbst, sondern in der Glasoptik entsteht. Von zwei gleichzeitigen Spektralaufnahmen der Wega, von denen die eine mit Refraktor und Glasprismen, die andere mit Reflektor und Quarzprismen gewonnen war, zeigte nur die erste das Absorptionsband. Ein schwaches Absorptionsband in diesem Spektralgebiet ist schon früher bei verschiedenen Glassorten von MÜLLER und WILSING festgestellt worden.

Nach SHAPLEY ist auf jeden Fall der größte Teil der beobachteten Absorption dem Glase zuzuschreiben und damit werden die an ihr Auftreten geknüpften Erörterungen hinfällig. Wie es aber kommt, daß bei einigen Sternen das Band nicht zu finden war, ist noch unklar, doch sind darüber Untersuchungen im Gange.

K. F. BOTTLINGER.

[1] Bull. Astr. Inst. of the Netherlands, Nr. 120 und 132 (1927).

[1] Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 13, 642 (1927); Astronomical Journ. Nr. 904 und 913 (1928).

[2] Ann. Sternw. Leiden 15, II (1928).

Herausgeber und verantwortlicher Schriftleiter: Dr.-Ing. e. h. DR. ARNOLD BERLINER, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.